Family list 15 family members for: JP1198664 Derived from 10 applications.

POLYARYLENSULFID-HARZZUSAMMENSETZUNG

Publication info: AT136321T T - 1996-04-15

Polyarylene sulfide resin composition Publication info: DE68926128D D1 - 1996-05-09

3 Polyarylene sulfide resin composition Publication info: **DE68926128T T2** - 1996-12-12

Polyarylene sulfide resin composition Publication info: DK727788 A - 1989-08-04 DK727788D D0 - 1988-12-29

5 Polyarylene sulfide resin composition Publication info: **EP0327300 A1** - 1989-08-09 EP0327300 B1 - 1996-04-03

COMPOSITIONS COMPRISING A POLYARYLENE SULFIDE RESIN 6

Publication info: IE890165L L - 1989-08-03

POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

Publication info: **JP1198664 A** - 1989-08-10 JP6062849B B - 1994-08-17

POLYARLYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

Publication info: KR9206217 B1 - 1992-08-01

Polyarylene sulfide resin composition Publication info: NO890387 A - 1989-08-04 NO890387D D0 - 1989-01-31

10 Polyarylene sulfide resin composition

Publication info: PT89598 A - 1989-10-04 PT89598 B - 1994-01-31

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-198664

®Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)8月10日

C 08 L 81/02 C 08 K 3/00 //(C 08 L 81/02 51:06)

CAM

8016-4 J 6845-4 J

-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

会発明の名称

ポリアリーレンサルフアイド樹脂組成物

②特 願 昭63-23213

②出 願 昭63(1988) 2月3日

個発明者 個発明者

野中に藤

紀 史 敏 克

静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内

⑦出 顋 人 ポリプラスチックス株

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

式会社

砂代 理 人 弁理士 古谷 馨

明 細 檀

1. 発明の名称

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

- 2. 特許請求の範囲
 - 1(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100重量部、
 - (8) αーオレフィンとα、βー不飽和酸のグリシジルエステルから成るオレフィン系共重合体(a)と、下記一般式(1)で示される繰り返し単位で構成された重合体又は共重合体(b)の一種又は二種以上が、分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフト共重合体

0.5~50重量部、

(但し、 Rは水素又は低級アルキル基、X は-COOCH₂, -COOC₂H₅, -COOC₄H₅,

–COOCH⊋CH(C⊋H₃)C₄H₃. →◯⟩, –CNታሪ

選ばれた一種又は二種以上の基を示す。)

- (C) 無機充塡剤 0~400重量部 を配合して成るポリアリーレンサルファイド 樹脂組成物。
- 2 (A) ポリアリーレンサルファイド樹脂が

← S→ で示される繰り返し単位を70

重量%以上有するポリパラフェニレンサルファイドである請求項1記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

- 3 (B) 成分を構成するオレフィン系共重合体 (a)がエチレンとα、βー不飽和酸のグリシジ ルエステルである請求項1又は2記載のポリ アリーレンサルファイド樹脂組成物。
- 4 (C) 無機充塡剤の配合量が10~300 重量部である請求項1. 2 又は3 記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- 5 (C) 無機充塡剤が繊維状充塡剤である請求 項1.2.3又は4記載のポリアリーレンサ ルファイド樹脂組成物。
- 6 (C) 無機充塡剤が繊維状充塡剤と粉粒状充

填剤の併用である請求項1.2.3.4又は 5 記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組 成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は耐衝撃性が改良され、耐熱性、成形性が優れたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

〔従来の技術とその課題〕

近年、電気・電子機器部品材料、自動車機器 部品材料、化学機器部品材料には、高い耐熱性 でかつ耐化学薬品性を有し、なおかつ難燃性の 熱可塑性樹脂が要求されてきている。ポリフェ ニレンサルファイドに代表されるポリアリーレ ンサルファイド樹脂もこの要求に応える樹脂の 一つであり、対コスト物性比が良いこともあっ て需要を伸ばしている。

しかしながら、この樹脂はじん性に乏しく脆弱で、耐衝撃性に代表される機械的物性が不充

189166号等に示されるαーオレフィンとα. β - 不飽和酸のグリンジルエステルからなるオレフィン系共重合体の配合は比較的上記の難点を改良し、効果が認められるが、これでも組成物の衝撃強度はまだ不充分で更に一層の向上が望まれる場合が多い。

〔課題を解決するための手段〕

 分であるという根本的な欠点を有している。

この問題点を解決するための技術として、従来つぎのようなことが知られている。

- (1) ガラス繊維や炭素繊維などの強化材を配合する。
- (2) 他のポリマーを配合する。

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ問題点があり、充分な解決策とはなっていない。

即ち、(1) の方法では強度、剛性、耐熱性、寸法安定性などが大幅に改善され、エンジェアリングプラスチックスとして使用可能になるポリアセタール、PBT、ポリサルホンリアセタールなど他のエンジューテルサルホンなどではか少にはが少りではない。この方法も多くの低下を関定されているが、一般に熱果では充分を生じる。その中でも例えば、特開昭58~154757号、特開昭59~154757号、特開昭59~154757号、特開昭59~154757号、特開昭59~154757号、特開昭59~152953号、特開昭59~154757号、特開昭59~152953号、特開昭59~154757号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別昭59~154757号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別昭59~154757号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別昭59~152953号、特別第四59~152953号、特別昭59~152953号、特别昭59~152959号、特别昭59~152959号、特别昭59~152959号、特别昭59~152959号、特别昭59~152959号,特别阿59~152959号,特别昭59~152959号,特别阿59~152959号,特别阿59~152959号,阿529059号,特别阿529059号,阿529059号,阿529059号,阿529059号,阿529059号,阿529059号,阿529059号,阿5

即ち本発明は、

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂

100重量部、

(B) αーオレフィンとα、βー不飽和酸のグリシジルエステルから成るオレフィン系共重合体(a)と、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体又は共重合体(b)の一種又は二種以上が、分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフト共重合体 0.5~50重量部、

(但し、 Rは水素又は低級アルキル基、 Xは-COOCH₃, -COOC₄H₃, -COOC₄H₃,

-COOCH2CH(C2H5)C6H5 , 一〇), -CNから対

ばれた一種又は二種以上の基を示す。)

(C) 無機充塡剤 0~400重量部 を配合して成るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物である。

本発明において基体となる樹脂は(A)のポリアリーレンサルファイド樹脂であり、構造される保力を10年ル%以上含有する重点を10段後、これをPASと略称)、その代表的物質は構造式 +Ph-S+(ただしPhはフェニル基)で示される繰り返し単位を70年ル%以上有するポリフェニレンサルファイド(以後、これをPPSと略称する)である。中でも温度310 で、ずり速度1200/secの条件下で測定した溶験粘度が10~20000 ポイズ、特に 100~5000ポイズの範囲にあるものが適当である。

PPSは一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋を有する構造のものが知られているが本発明に於いてはその何れのタイプのものについても有効である。しかし特に分岐を有しない線状構造のものがより効果的である。

本発明に用いるのに好ましい PPSポリマー は繰り返し単位としてパラフェニレンスルフィ 好ましくは80モル%以上含有するポリマーである。この繰り返し単位が70モル%未満だと結晶性ポリマーとしての特徴である結晶化度が低くなり充分な強度が得られなくなる傾向があり、 じん性にも劣るものとなる傾向がある。

又、本発明に用いられる線状構造PPSポリマーは30モル%未満の他の共重合構成単位を含んでいてもよく、例えば

ジフェニルケトンスルフィド単位

$$+ \bigcirc \qquad \qquad \downarrow 0 \qquad \qquad \downarrow 0 \qquad \qquad \downarrow 1 \qquad \qquad \downarrow 1$$

ジフェニルスルホンスルフィド単位

$$+ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc + .$$

ジフェニルエーテルスルフィド単位

$$\leftarrow \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \rightarrow s \rightarrow$$

2.6ーナフタレンスルフィド単位

などが挙げられる。このうち三官能単位は1モル%以下であることが結晶性を低下させない意味から好ましい。

★ (○) S → 5 ~30モル%からなる線状構造

のPPSブロック共重合体が特に好ましく用い られる。

次に本発明で(B) 成分として用いるグラフト 共重合体とは、αーオレフィンとα、βー不飽 和酸のグリシジルエステルから成るオレフィン 系共重合体(a)と、下記一般式(1)で示される繰り 返し単位で構成された重合体又は共重合体(b)の 一種又は二種以上が、分岐又は架橋構造的に化 学結合したグラフト共重合体

0.5~50重量部、

$$\begin{array}{c} R \\ \leftarrow CH_2 - \stackrel{\stackrel{\cdot}{C}}{\stackrel{\cdot}{C}} \rightarrow - \\ \downarrow \\ K \end{array}$$
 (1)

(但し、Rは水素又は低級アルキル基、 Xは-COOCH₂, -COOC₂H₃, -COOC₄H₄,

-COOCH₂CH(C₂H₅)C。H。、 ◆◆〉. -CNから選ば

れた一種又は二種以上の基を示す。) である。 ここで(a)の共重合部分を構成する一方のモノ マーであるαーオレフィンとしては、エチレン、 プロピレン、ブテンー 1 などが挙げられるが、 エチレンが好ましく用いられる。又(a)成分を構 成する他のモノマーであるα. β – 不飽和酸の グリシジルエステルとは、一般式(2)

$$CH_{2} = C - C - C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$$

$$R_{1} = 0$$
(2)

(ここで、R.は水素原子または低級アルキル基を示す。)

で示される化合物であり、例えばアクリル酸グリンジルエステル、メタクリル酸グリンジルエステルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸グリシジルエステルなど、なって、分の大ばエチレン)とα、βー不飽和酸グリンジルエステルとは、通常よく知られたラジカル重合反応により共重合することによって(a)の共重合体を得ることが出来る。

セグメント(a)の構成は、 $\alpha-$ オレフィン70~99重量%、不飽和酸グリシジルエステル30~1重量%が好適である。

構造を有することによって単に(a)又は(b)の単独 配合にては得られない顕著な効果を得るのであ る。

かかる(a) セグメント及び(b) セグメントよりなるグラフト共重合体の調製法は特に限定されるものではないが、これもラジカル反応によって容易に調製出来る。例えばポリマー(a) に過酸化物等によりフリーラジカルを生成させ、これを(a) と溶融混練することによってグラフト共重合体(B) が顕製される。ここで(B) 成分のグラフト共重合体を構成するための(a) と(b) の割合は95:5~40:60 が適当である。

又(B) 成分の(A) 成分 100重量部に対する量は 0.5~50重量部、好ましくは 1~20重量部である。

(B) 成分が少な過ぎると本発明の目的とする強じん性、耐衝撃性の改良効果が得られず、多過ぎると熱変形温度の低下を生じ、且つ剛性等の機械的性質を阻害するため好ましくない。

次に本発明で用いられる無機充填剤(C) は必

本発明の特徴とする(B) 成分とは、前記の(a) の共重合体又は(b)の(共) 重合体が単独で用いられるのではなく、(a)の共重合体と(b)の(共) 重合体が少なくとも1点で化学結合した分岐又は架橋構造を有するグラフト共重合物である点にその特徴を有し、後述の如くかかるグラフト

ずしも必須とされる成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性(耐変形、そり)、電気的性質等の性能に優れた成形品を得るためには配合することが好ましく、これには目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の充填剤が用いられる。

一方、粉粒状充填物としてはカーポンプラック、シリカ、石英粉末、ガラスピーズ、ガラス 粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオ リン、タルク、クレー、硅藻土、ウォラストナ イトのごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸 化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸 カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の 炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごと き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、 窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。

又、板状充塡剤としてはマイカ、ガラスフレ ーク、各種の金属箔等が挙げられる。

これらの無機充塡剤は一種又は二種以上併用することができる。繊維状充塡剤、特にガラス繊維又は炭素繊維と粒状および/又は板状充塡剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。

これらの充塡剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。この例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これ等の化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理

ン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂などをあげることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は 2 種以上混合して使用することもできる。

更に、本発明の組成物には、一般に熱可塑性 樹脂および熱硬化性樹脂に添加される公知の物 質、すなわち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安 定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着 色剤、潤滑剤および結晶化促進剤、結晶核剤等 も要求性能に応じ適宜添加することができる。

本発明のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の調製に合成樹脂組成物の調製に用きる。とおりのでは、1 軸又は 2 軸又は 2 軸のできる。の 世出とできることができ、 成形の一般である。の レッチとして混合くするとして混合して必要なが、 混合しておいまたは全部を粉砕し、 混合して溶肿押出ること等、いずれも可能である。

を施して用いるか、又は材料調整の際同時に添加してもよい。

無機充塡剤の使用量は(A) 成分のポリアリーレンサルファイド樹脂 100重量部あたり0~400重量部であり、好ましくは10~300 重量部である。10重量部より過小の場合は機械的強度がやや劣り、過大の場合は成形作業が困難になるほか、成形品の機械的強度にも問題がでる。

(実施例)

以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1~11及び比較例1~7

又、比較例として、(B) 成分を全く配合しない組成物、又(B) 成分に代え、その構成成分の

一つである(a)成分及び(a)成分を夫々単独で配合 した組成物より同様に試験片を成形し試験を行 った。結果を併せて表1~3に示す。

評価した項目及びその測定法は以下の通りである。

アイゾット衝撃強さ;ASTN D-256に準じて、ノ

ッチ側、反ノッチ側アイゾ

ット衝撃値を測定した。

熱変形温度;ASTM D-648に準じて測定した。

(荷重18.6kg/cm²)

引張試験;ASTM D-638に準じて引張強度及び引

一張伸度の測定を行った。

	租	成	実施例1	実施例 2	比较例 1	比較例 2
(A)	PPS	(重景部)	95	90	100	90
(C)	ガ ラ ス 繊 維 (径13μm, 長さ3mm)	(重量部)	<u> </u>	_		_
	炭 酸 カ ル ミ ウ ム (平均粒径 4 μm)	(重量部)	_	_		_
(8)	E/GMA*1ーポリメタクリル酸; (70-30) グラフト共重合体	チル (重量部)		_		_
	E/GMA*'ーポリメタクリル酸 アクリル酸ブチル(70-30) グ 共重合体	チル・ (重量部) ラフト	5	10		_
	B/GNA*'ーポリスチレン(70-3 フト共重合体	0) グラ (重量部)	_			
	E/GMA*'ーポリアクリロニト!スチレン(70-30) グラフト共	リル・ (重量部) 重合体		_	_	-
	B/GMA*'ーポリアクリル酸ブラチレン・メタクリル酸メチルグラフト共重合体	ナル・ス (重量部) (70-30)	_		_	_
_	E/GNA*'ーポリアクリル酸エラ (70-30) グラフト共銀合体	ゲル (重量部)		_	_	_
(a)	E/GMA*' (単独)	(重量部)		_	_	10
物	アイゾット衝撃強さ、 ノッチ	(kg·cm/cm)	3. 7	5. 2	2. 5	3. 7
	アイゾット衝撃強さ、反ノッ	チ餌 (kg・cm/cm)	17.0	21.1	12.0	16.8
	熱 変 形 温	度 (で)	_	_	_	
性	引 張 強	度 (kg/cm²)	833	745	898	700
	引. 張 伸	度 (%)	5, 7	6. 9	4. 0	6. 1

*1 E/GMA:エチレンーメタクリル酸グリンジルエステル(85:15) 共重合体

表 2

	粗	ស៊		実施例	比較例	比较例	比較例						
(A)	PPS		(重量部)	55	50	50	50	50	50	50	60	50	50
(C)	が ラ ス 娘 (径13μα, 長さ3m	維 a)	(重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(L)	炭酸カルミウ (平均粒径4μm)	4	(銀量部)	_	_		_	_			_		_
	E/GMA・'ーポリメタク (70-30) グラフト共盟	リル酸メチル [合体	(館量部)	_	_	10	_	_		=	_	_	
	E/GMA*'ーポリメタク アクリル酸ブチル(70- 共重合体	リル酸メチル -30)グラフト	・ (重量部)	5	10	_	-	_	-	_	_	-	-
(8)	E/GMA*¹ーポリスチレフト共重合体	ン(70-30) グ	ラ(重量部)	_	_	_	10	_	_	_	_	_	_
	E/GMA*!ーポリアクリリスチレン(70-30) グラ	ロニトリル・ フト共重合体	(重量部)		-	_	_	10	_	_	_	_	- 1
	B/GUA*'ーポリアクリ チレン・メタクリル酸 グラフト共型合体	ル酸ブチル・2 メチル(70-30	ズ (重量部))	_	-	_	-	-	10	_	-	1	-
	E/GWA・「一ポリアクリ」 (70-30) グラフト共国	レ酸エチル 合体	(重量部)	_	-	. –	_	_	_	10	-	_	
(a)	E/GMA*' (単独)		(電量部)			_			-		_	10	_
(b)	ポリメタクリル酸メチ 合体 (単独)	ル・アクリル	酸ブチル共重	_	_	-	_	_	1	-	_	_	10
物	アイゾット衝撃強さ、	ノッチ側	(kg·cm/cm)	13. 5	16. 5	14.8	16. 1	15. 5	16. 6	13. 3	8. 5	12, 2	11. 1
193	アイゾット衝撃強さ、	反ノッチ側	(kg·cm/cm)	54. 5	58. 2	50. 5	56. 8	51. 9	57. 3	55. 2	37. 1	45, 8	42. 5
	熱 変 形	温 皮	(7)	267	266	265	265	265	266	267	269	260	258
性	引 張 強	度	(kg/cm²)	1640	1460	1480	1520	1510	1440	1490	1680	1320	1250
ستا	引 張 伸	度	(%)	2.0	2. 3	2.0	2, 2	2, 1	2. 2	2. 0	1. 6	1. 9	1.8

#1 E/GMA:エチレンーメタクリル酸グリシジルエステル(85:15) 共宜合体

5

	組	成	実施例10	実施例11	比較例 6	比較例7
(A)	PPS	(重量部)	. 29	24	34	24
(C)	ガ ラ ス 機 維 (径13μm.長さ3mm)	(重量部)	33	33	33	33
	炭 酸 カ ル ミ ウ ム (平均粒径 4 μm)	(重量部)	33	33	. 33	33
(B)	B/GMA*'ーポリメタクリル酸メ (70-30) グラフト共重合体	チル (重量部)	_	_		
	E/GMA*'ーポリメタクリル酸メ アクリル酸ブチル(70-30) グラ 共重合体	チル・(重量部) フト	5	10	_	_
	E/GNA*'ーポリスチレン(70-30) フト共重合体	グラ(重量部)	_	_	_	_
	E/GMA*¹ーポリアグリロニトリスチレン(70-30) グラフト共重	ル・ (重量部)	_	_		-
	E/GMA*¹ーポリアクリル酸ブチ チレン・メタクリル酸メチル(7 グラフト共重合体	ル・ス (重量部) '0-30)	_		_	_
	B/GMA*'ーポリアクリル酸エチ (70-30) グラフト共重合体	ル (重量部)	_		_	_
(a)	E/GMA*' (単独)	(重量部)	_			10
物	アイゾット衝撃強さ、ノッチ側	(kg·cm/cm)	7.8	10.3	5.8	7.6
	アイゾット衝撃強さ、反ノッチ	侧 (kg·cm/cm)	21.1	24. 6	15.6	18.8
	热 変 形 温 度	(७)	270	270	271	268
性	引 張 強 度	(kg/cm²)	1270	1190	1346	1090
nz.	引 張 伸 度	(%)	1. 0	1. 3	0. 7	0. 9

*1 B/GMA:エチレンーメタクリル酸グリシジルエステル(85:15) 共重合体

〔発明の効果〕

前述の説明及び実施例で明らかなように本発明のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、従来のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に比べて一般の機械的物性、特に靭性、耐衝撃性の向上に顕著な効果を有し、しかもこの種の組成物に見られる熱変形温度の低下も少なく、各種機能部品としての用途に好適な材料として期待出来るものである。

出願人代理人 古 谷 攀